

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**Bibliographic Information**

**Polyurethan dispersions.** Mueller, Erwin; Dieterich, Dieter. (Farbenfabriken Bayer A.-G.). (1964), 2 pp. DE 1168075 19640416 Patent language unavailable. Application: DE 19630211. CAN 61:4767 AN 1964:404767 CAPLUS (Copyright 2004 ACS on SciFinder (R))

**Patent Family Information**

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
DE 1168075		19640416	DE	19630211
FR 1381996			FR	

**Abstract**

Polyurethan dispersions are formed from bifunctional, primary N- or S-contg. alcs. with substantially equiv. amts. of diisocyanates by using as solvents high-mol.-wt. polyaddn. or polycondensation products which contain  $\geq 2$  secondary OH groups and which are liquid at the reaction temp. Esp. suitable are polypropylene glycol ethers which may be linear or branched and which have a mol. wt. of 500-3500. Conventional bifunctional, primary alcs. and diisocyanates may be employed as the starting materials, and the amts. are controlled so that the reaction mixt. has a solids content of 5-40%. Catalysts, such as Sn octanoate and Bu<sub>2</sub>Sn dilaurate, may be employed to accelerate the reaction. The products are useful as thickening pastes for textiles, etc.



## AUSLEGESCHRIFT

1 168 075

Internat. Kl.: C 08 g

Deutsche Kl.: 39 c - 6

Nummer: 1 168 075

Aktenzeichen: F 38979 IV d / 39 c

Anmeldetag: 11. Februar 1963

Auslegetag: 16. April 1964

## 1

Die Herstellung von Polyurethan-Dispersionen aus bifunktionellen primären Alkoholen und Diisocyanaten ist bekannt. Sie kann in der Schmelze oder in indifferenten Lösungsmitteln, die keine funktionellen mit Isocyanaten reagierenden Gruppen enthalten, durchgeführt werden und führt unter geeigneten Voraussetzungen zu hochmolekularen, hochschmelzenden, linearen zum Teil faserbildenden Produkten.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Dispersionen aus bifunktionellen primären, gegebenenfalls N- oder S-haltigen, Alkoholen und Diisocyanaten in den primären, gegebenenfalls N- oder S-haltigen, Alkoholen höchstens äquivalenten Mengen, in Lösungsmitteln, wobei als Lösungsmittel bei Reaktionstemperatur flüssige, höhermolekulare, mindestens zwei praktisch ausschließlich sekundäre Hydroxylgruppen enthaltende Polyadditions- oder Polykondensationsprodukte verwendet werden.

Es wurde die überraschende Beobachtung gemacht, daß die Polyurethandispersionsbildung aus bifunktionellen primären Alkoholen und Diisocyanaten, in höhermolekularen, mindestens zwei sekundäre Hydroxylgruppen enthaltenden Polyadditions- oder Polykondensationsprodukten durchgeführt, nicht gestört wird. Da primäre Alkohole mit Isocyanaten schneller reagieren als sekundäre, werden offensichtlich praktisch ausschließlich nur die bifunktionellen primären Alkohole von der Polyadditionsreaktion erfaßt, so daß kein Einbau der höhermolekularen mindestens zwei sekundäre Hydroxylgruppen enthaltenden Polyadditions- oder Polykondensationsprodukte erfolgen kann. Es ist dennoch bemerkenswert, daß diese Differenzierung mit so großer Schärfe erfolgt, daß nur die beiden gewünschten Reaktionskomponenten reagieren und die höhermolekulare Polyhydroxylverbindung tatsächlich als Lösungsmittel fungiert. Das entstehende Polyurethan ist dann feinverteilt in der höhermolekularen Polyhydroxylverbindung enthalten. Die Verteilung des Polyurethans ist derart, daß selbst nach längerem Stehen keine Sedimentation erfolgt. Je nach der in der höhermolekularen, sekundäre Hydroxylgruppen enthaltenden Polyhydroxylverbindung erzeugten Polyurethanmenge verändert sich die Viskosität des Reaktionsgemisches mehr oder weniger stark.

Als Ausgangsmaterialien können die bekannten zur Polyurethanherstellung gebräuchlichen bifunktionellen primären Alkohole und Diisocyanate eingesetzt werden. Namentlich seien beispielsweise genannt: Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Thiodiglykol, Di- $\beta$ -oxäthylsulfon, Neopentylglykol, N-Methyldiäthanolamin, N-Cyclohexyldioxäthylamin, Dioxäthylpiperazin, Dioxäthyl-

## Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Dispersionen

Anmelder:

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,  
Leverkusen

Als Erfinder benannt:

Dr. Erwin Müller,  
Dr. Dieter Dieterich, Leverkusen

## 2

anilin, Hydrochinon- $\beta$ -dioxäthyläther, Terephthal-säurediglykolester, der 4,4'- $\beta$ -Dioxäthyläther des Diphenyldimethylmethans oder Pentachlorphenyldiox-äthylharnstoff.

Als Diisocyanate sind sowohl aliphatische Diisocyanate, wie Hexamethylendiisocyanat oder Tetramethylendiisocyanat, als auch cycloaliphatische Diisocyanate, z. B. Hexahydro-p-phenylendiisocyanat oder insbesondere aromatische Diisocyanate, z. B. Toluylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, p-Phenylendiisocyanat oder Tetrachlor-p-phenylendiisocyanat, geeignet.

Unter den höhermolekularen mindestens zwei praktisch ausschließlich sekundäre Hydroxylgruppen enthaltenden Polyadditions- oder Polykondensationsprodukten sind neben den sekundäre Hydroxylendgruppen enthaltenden Polyestern, Polyacetalen und Polythioäthern vor allem die Polypropylenglykoläther geeignet. Sie können linear oder verzweigt sein und sollen im allgemeinen ein Molekulargewicht von 500 bis 3500 besitzen. Wesentlich ist indessen, daß sie bei Reaktionstemperatur flüssig sind.

Die Herstellung erfolgt zweckmäßigerweise derart, daß man in die Mischung des bifunktionellen Alkohols und der höhermolekularen sekundäre Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindung das Diisocyanat einfließen läßt. Schon nach wenigen Minuten erfolgt unter exothermer Reaktion die Ausscheidung des entstandenen Polyurethans. Durch Nachheizen wird die Reaktion zu Ende geführt.

Das Molekulargewicht der entstehenden Polyurethane wird durch das Mengenverhältnis zwischen dem bifunktionellen primären Alkohol und dem Diisocyanat bestimmt. Bevorzugt werden äquivalente Mengen der beiden Komponenten in der höhermolekularen, sekundäre Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindung zur Reaktion gebracht, so daß möglichst hochmoleku-

BEST AVAILABLE COPY

409 559/589

lare Polyurethane erhalten werden. Man kann jedoch auch eine geringere Menge an Diisocyanat verwenden, wobei Polyurethane mit primären Hydroxylgruppen erhalten werden, die sich ebenfalls feinverteilt im Reaktionsmedium befinden.

Zur Beschleunigung der Polyaddition können katalytisch wirkende Metallverbindungen in bekannter Weise zugesetzt werden. Genannt seien z. B. Zinn(II)-oktoat, Zinndibutyldilaurat oder Eisenacetylacetonat; geeignet sind auch tert. Amine wie Dimethylbenzylamin oder N-Äthylmorpholin.

Die Menge an Ausgangsmaterialien im Lösungsmittel wird zweckmäßig derart gehalten, daß das Reaktionsgemisch einen Feststoffgehalt von etwa 5 bis 40% aufweist.

Als Reaktionstemperaturen kommen Raumtemperatur und auch erhöhte Temperatur, im allgemeinen bis etwa 150°C in Frage. Vorteilhaft arbeitet man bei 80 bis 120°C, wobei man z. B. die Reaktion bei Raumtemperatur beginnen und bis auf 120°C ansteigen lassen kann oder auch bei z. B. 80°C beginnen und dann auf etwa 120°C ansteigen lassen kann.

Die erhaltenen Dispersionen eignen sich z. B. als Verdickungspasten, etwa in Textil- oder Färbereihilfsmitteln.

#### Beispiel 1

In 1 kg Polypropylenglykoläther (OH-Zahl 58) werden 106 g Diäthylenglykol eingerührt. Nach Zugabe von 0,2 ccm Zinndibutyldilaurat setzt man 174 g Toluylendiisocyanat (2,4- und 2,6-Isomerengemisch 65:35) unter intensivem Rühren zu. Die Temperatur steigt auf etwa 90°C an, und nach wenigen Minuten scheidet sich das Polyurethan aus. Man heizt noch 30 Minuten auf 120°C. Die entstandene Dispersion hat eine OH-Zahl von 59.

#### Beispiel 2

In 1 kg eines Polypropylenglykoläthers (OH-Zahl 56) werden 119 g N-Methyldiäthanolamin eingerührt. Unter gutem Rühren läßt man bei Raumtemperatur 174 g Toluylendiisocyanat nach Beispiel 1 langsam ein-

tropfen. Die Temperatur erhöht sich dabei allmählich auf 90°C unter Ausscheidung des Polyurethans. Man heizt noch 30 Minuten auf 110 bis 120°C und erhält eine Dispersion mit der OH-Zahl 55.

#### Beispiel 3

Unter den im Beispiel 1 angegebenen Bedingungen werden 1 kg Polypropylenglykoläther (OH-Zahl 56), 90 g Butandiol-1,4, 0,2 ccm Zinndibutyldilaurat und 174 g Toluylendiisocyanat zur Reaktion gebracht. Die entstandene Dispersion hat eine OH-Zahl von 52.

#### Beispiel 4

In 1 kg Polypropylenglykoläther (OH-Zahl 58) werden 106 g Diäthylenglykol eingerührt. Nach Zugabe von 0,2 ccm Zinndibutyldilaurat läßt man 168 g Hexamethylendiisocyanat unter gutem Rühren bei 90°C eintropfen. Das entstehende Polyurethan scheidet sich sehr bald aus. Zur Beendigung der Reaktion heizt man noch 30 Minuten bei 120°C nach. Die entstandene Dispersion hat eine OH-Zahl von 59.

#### Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Dispersionen aus bifunktionellen primären, gegebenenfalls N- oder S-haltigen, Alkoholen und Diisocyanaten in den primären, gegebenenfalls N- oder S-haltigen, Alkoholen höchstens äquivalenten Mengen, in Lösungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel bei Reaktionstemperatur flüssige, höhermolekulare, mindestens zwei praktisch ausschließlich sekundäre Hydroxylgruppen enthaltende Polyadditions- oder Polykondensationsprodukte verwendet werden.

In Betracht gezogene Druckschriften:  
Deutsche Auslegeschriften Nr. 1 045 641, 1 100 945, 1 112 291.